



Europäisches  
Patentamt

European  
Patent Office

Office européen  
des brevets

IB 04/50999

REC'D 28 JUN 2004

WIPO

PCT

Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterla-  
gen stimmen mit der  
ursprünglich eingereichten  
Fassung der auf dem näch-  
sten Blatt bezeichneten  
europäischen Patentanmel-  
dung überein.

The attached documents  
are exact copies of the  
European patent application  
described on the following  
page, as originally filed.

Les documents fixés à  
cette attestation sont  
conformes à la version  
initialement déposée de  
la demande de brevet  
européen spécifiée à la  
page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

03102032.4

Der Präsident des Europäischen Patentamts;  
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets  
p.o.

R C van Dijk

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



Anmeldung Nr:  
Application no.: 03102032.4  
Demande no:

Anmeldetag:  
Date of filing: 07.07.03  
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

Philips Intellectual Property & Standards  
GmbH  
Steindamm 94  
20099 Hamburg  
ALLEMAGNE  
Koninklijke Philips Electronics N.V.  
Groenewoudseweg 1  
5621 BA Eindhoven  
PAYS-BAS

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:  
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.  
If no title is shown please refer to the description.  
Si aucun titre n'est indiqué se référer à la description.)

Mehrfach fluoriertes Leitermaterial für LEDs zur Verbesserung der  
Lichtauskopplung

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed / Priorité(s)  
revendiquée(s)  
Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/  
Classification internationale des brevets:

H01B/

Am Anmeldetag benannte Vertragsstaaten/Contracting states designated at date of  
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LU MC NL  
PT RO SE SI SK TR LI

**BESCHREIBUNG**

Mehrfach fluoriertes Leitermaterial für LEDs zur Verbesserung der Lichtauskopplung.

- 5 Der Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Leitermaterial für LEDs zur Verbesserung der Lichtauskopplung, eine organische Leuchtdiode (OLED) oder polymere Leuchtdiode (PolyLEDS) umfassend das Leitermaterial sowie Leuchtmittel die wenigstens eine solche organische Leuchtdiode (OLED) oder polymere Leuchtdiode (PolyLEDS) aufweisen.
- 10 OLEDs sind im Stand der Technik bekannt. Typische OLEDs weisen kleine Moleküle auf und werden im Vakuumsublimationsverfahren in mehreren Schichten aufgebaut. Die einfachste Bauform einer organischen Leuchtdiode OLED besteht aus drei Schichten. Für eine Anwendung im Bereich flacher Bildschirme dient mit ITO (Indium-
- 15 Zinnoxid-Schicht) beschichtetes Glas als transparenter Träger und erste Elektrode. Auf das darauf befindliche Polymer wird z.B. Calcium oder Aluminium als zweite Elektrode aufgebracht. Häufig werden mindestens zwei und maximal etwa 7-8 Schichten in einer Gesamtdicke von ca. 100 nm benutzt. Das Substrat besteht aus Glas, das mit dem durchsichtigen, leitenden Material ITO beschichtet ist, welches als Anode dient. Die
- 20 Kathode besteht aus dünnen, aufgedampften Metallschichten, welche die organischen Schichten abschließen. Die organischen Materialien, in denen das Licht erzeugt wird, haben typischerweise einen Brechungsindex vom 1.7. Dieser Wert gilt bei einer Wellenlänge im nahen Infrarot; ca. bei 1000 nm. Die meisten Materialien haben Absorption im blauen oder im ultravioletten Spektralbereich; der Brechungsindex steigt zu diesen Resonanzstellen hin steil an. Die Lichtauskopplung aus den Schichten erfolgt mit einem
- 25 relativ hohen Brechungsindex von etwa 1.7 – 1.8. Das ITO hat einen Brechungsindex im Bereich von 1.7-1.9.

Sowohl organische Leuchtdioden OLEDs, beispielsweise aus kleinen Molekülen, als auch aus Polymeren PolyLEDS besitzen den Nachteil einer zu geringen Auskoppelleffizienz, die üblicherweise lediglich 20% bis maximal 50% des im Bauteil erzeugten Lichtes auskoppelt. Der Rest des Lichtes wird Wellenleitermoden eingekoppelt, die das  
5 Licht im Substrat oder in der lichterzeugenden Schicht selber weiterleiten, wo es letztlich absorbiert wird.

Im Stand der Technik gibt es eine Vielzahl von organischen Licht erzeugenden Materialien. Beispielsweise wird in der EP-A2 0 848 579 eine Verbindungen mit einer Triphenylaminstruktur und insgesamt sechs  $\text{CF}_3\text{-CPh}_2\text{-CF}_3$  Substituenten beschrieben, die zur  
10 Verwendung in einem Elektrolumineszenz-Element geeignet ist.

Die im Stand der Technik als Leitermaterial verwendeten organischen Materialien weisen einen hohen Auskoppelverlust auf. Für Dioden, wie OLEDs oder PolyLEDS stellt  
15 der Auskoppelverlust die stärkste Verlustquelle für die Lichtemission aus der Diode dar. Es besteht daher ein großer Bedarf nach einer Dioden-Schicht, insbesondere für Applikationen in Displaybereich, mit einer verbesserten Lichtauskopplung, d.h. einer verringerten Reduktion des Auskoppelungsverlust zur Verbesserung der Lichterzeugung einer Diode.

20

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es insbesondere ein Leitermaterial für LEDs mit verbesserten Lichtauskoppelungseigenschaften zur Verfügung zu stellen.

Zur Lösung der Aufgabe wird erfindungsgemäß ein Leitermaterial für LEDs zur Verbesserung der Lichtauskopplung zur Verfügung gestellt, wobei  
25

- das Leitermaterial ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Lochleitermaterial, Elektronenleitermaterial und/oder Emittiermaterial,
- das Leitermaterial wenigstens eine leitfähige fluoridierte organische Substanz mit wenigstens einen fluoridierten Alkyl-Substituenten, einen fluoridierten Alkenyl-  
30 Substituenten und/oder einen fluoridierten Alkynyl-Substituenten umfasst, wobei

an wenigstens einem Kohlenstoffatom des fluorierten Substituenten mindestens zwei Fluoratome gebunden sind, und

- die leitfähige fluorierte organische Substanz einen Brechungsindex von  $\geq 1,30$  und  $\leq 1,55$  aufweist.

5

Es wurde nunmehr überraschend gefunden, dass eine Leitermaterialschi-  
cht auf Basis leitfähiger fluorierter organischer Substanzen mit einen Brechungsindex von  $\geq 1,30$  und  $\leq 1,55$  erzeugtes Licht wesentlich besser auskoppelt im Vergleich zu Leitermaterial-  
schichten aus Substanzen mit einem höheren Brechungsindex, wobei die Auskopplung  
von Licht mit abnehmendem Brechungsindex der erfindungsgemäßen leitfähigen fluo-  
rierten organischen Substanzen in der leuchtenden Schicht steigt. Folglich sind insbe-  
sondere leitfähige fluorierte organische Substanz/en geeignet, die einen Brechungsindex  
von  $\leq 1,50$  und  $\geq 1,30$ , bevorzugt von  $\leq 1,45$  und  $\geq 1,34$ , weiter bevorzugt von  $\leq 1,43$   
und  $\geq 1,35$ , besonders bevorzugt von  $\leq 1,41$  und  $\geq 1,37$  und am meisten bevorzugt ei-  
nen Brechungsindex von  $\leq 1,41$  und  $\geq 1,39$  aufweisen. Weitere geeignete leitfähige fluo-  
rierte organische Substanzen können einen Brechungsindex von 1,349, 1,352, 1,361  
oder 1,407 aufweisen, mit einer mittleren Abweichung des Brechungsindex von  $\pm$   
0,002.

10

15

- 20 Im Sinne dieser Erfindung kann das Leitermaterial ein Lochleitermaterial, Elektronen-  
leitermaterial und/oder Emittermaterial sein.

Die erfindungsgemäßen leitfähigen fluorierten organischen Substanzen eignen sich so-  
mit insbesondere als Leitermaterial für die Herstellung von Schichten, beispielsweise  
für Dioden LEDs, wie OLEDs oder PolyLEDs. Entsprechende erfindungsgemäße or-  
ganische Leuchtdiode (OLED) oder polymere Leuchtdiode (PolyLEDs) können eine  
oder mehrere Schichten die wenigstens eine leitfähige fluorierte organische Substanz  
mit einem Brechungsindex von  $\leq 1,50$  und  $\geq 1,30$ , bevorzugt von  $\leq 1,45$  und  $\geq 1,34$ ,  
weiter bevorzugt von  $\leq 1,43$  und  $\geq 1,35$ , besonders bevorzugt von  $\leq 1,41$  und  $\geq 1,37$   
und am meisten bevorzugt einen Brechungsindex von  $\leq 1,40$  und  $\geq 1,39$ , aufweisen.

25

30

Erfindungsgemäße OLEDs und/oder PolyLEDs können insbesondere für Leuchtmittel eingesetzt werden. Derartige Leuchtmittel können wenigstens eine, vorzugsweise 2 bis 10, OLEDs und/oder PolyLEDs enthalten. Die Anzahl an OLEDs und/oder PolyLEDs in dem erfindungsgemäßen Leuchtmittel kann auch wesentlich höher sein.

5

Erfindungsgemäße Dioden, wie OLEDs und/oder PolyLEDs, können in Leuchtmitteln wie Lampen, Leuchten, Beamer, segmentierten und pixelierten Anzeigeelementen, Hintergrundbeleuchtungen von LCD-Anzeigen aller Art, Notbeleuchtungen und dergleichen enthalten sein.

10

Zur Verbesserung der Lichtauskoppelung ist es deshalb bevorzugt dass wenigstens eine Lichtauskoppelnde Schicht der LED wenigstens eine erfindungsgemäße leitfähige fluorierten organische Substanz aufweist. Erfindungsgemäß vorteilhaft ist es, wenn die Schicht, bezogen auf das Gesamtgewicht der Schicht, wenigstens 20 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens 30 Gew.-%, bevorzugt wenigstens 40 Gew.-%, weiter bevorzugt wenigstens 50 Gew.-%, noch weiter bevorzugt wenigstens 60 Gew.-%, außerdem bevorzugt wenigstens 70 Gew.-% und am meisten bevorzugt wenigstens 80 Gew.-% von mindestens einer der erfindungsgemäßen leitfähigen fluorierten organischen Substanzen aufweist. Eine oder mehrere Schicht/en können auch vollständig aus wenigstens einer, bevorzugt wenigstens 2 bis 10, erfindungsgemäßen leitfähigen fluorierten organischen Substanzen bestehen.

20

Die Diode, insbesondere LED oder OLED, kann wenigstens eine erfindungsgemäße Schicht, vorzugsweise 2 bis 10, bevorzugt 3 bis 7 erfindungsgemäße Schichten enthalten. Erfindungsgemäß ausgebildete Schicht/en können gleiche oder unterschiedliche leitfähige fluorierte organischen Substanzen aufweisen. Außerdem kann der Gewichtsgehalt der erfindungsgemäß verwendeten leitfähigen fluorierten organischen Substanzen in den jeweiligen Schicht/en, bezogen auf das jeweilige Gesamtgewicht der Schicht, gleich oder unterschiedlich sein.

25

30

Es kann vorteilhaft für die Lichtauskoppelung sein, wenn der mittlere Brechungsindex aller Substanzen wenigstens einer erfindungsgemäß ausgebildeten Schicht im Bereich von  $\leq 1,5$  und  $\geq 1,3$ , bevorzugt von  $\leq 1,45$  und  $\geq 1,34$ , weiter bevorzugt von  $\leq 1,43$  und  $\geq 1,35$ , besonders bevorzugt von  $\leq 1,41$  und  $\geq 1,37$  und am meisten bevorzugt im Bereich von  $\leq 1,41$  und  $\geq 1,39$  liegt.

Die Lichtauskoppelung für eine Diode mit wenigstens einer erfindungsgemäß ausgestatteten Schicht gemessen in Lumen, wobei die Schicht einen mittleren Brechungsindex D von  $\geq 1,3$  und  $\leq 1,5$  aufweist, kann beispielsweise um wenigstens 5%, vorzugsweise um wenigstens 10%, weiter bevorzugt um wenigstens 15%, noch weiter bevorzugt um wenigstens 20%, außerdem bevorzugt um wenigstens 30% und am meisten bevorzugt um wenigstens 40%, im Vergleich zu derselben Anordnung, allerdings aus einem Leitermaterial mit einem höheren mittleren Brechungsindex D von  $X = 1.8$  sein.

Typische Werte für die Schichtdicken in einer Diode, insbesondere OLED, sind 15 – 150 nm für das ITO und 50 – 300 nm für die organischen Schichten.

Erfindungsgemäß wurde gefunden, dass Leitermaterialien bei denen mehrfach Wasserstoffatome durch Fluoratome ersetzt wurden und die dann einen Brechungsindex D von  $\geq 1,30$  und  $\leq 1,55$  aufweisen erfindungsgemäß geeignet sind. Als besonders vorteilhaft zur Verwendung als Leitermaterialien zur Ausbildung einer Dioden-Schicht haben sich Substanzen mit perfluorierten linearen oder verzweigten Alkyl-, Alkenyl- und/oder Alkynyl-Resten bzw. Substituenten mit wenigstens 4 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 5 bis 20 Kohlenstoffatomen, in der Kette erwiesen.

Im Folgenden werden erfindungsgemäß verwendbare Substanzen angegeben, die beispielsweise als Elektronen- oder Lochleiter, insbesondere in OLEDs, eingesetzt werden können.

- Erfindungsgemäß geeignete leitfähige fluorierte organische Substanz können ausgewählt sein aus der Gruppe umfassend Arylverbindungen, perfluoriertes Adamantan, Triphenylaminverbindungen, Carbazolverbindungen, Oxadiazolverbindungen, Triazolverbindungen, Triazinverbindungen, Fluorenverbindungen, Hexaphenylbenzolverbindungen, Phenanthrolinverbindungen, Pyridinverbindungen, Polyfluoren mit perfluorierten Seitenketten, konjugierte Polymere, Poly-para-phenylen-vinylen (PPV), Polyvinylcarbazol, Metallkomplexe, insbesondere Metallkomplexe mit Al, Ga und/oder Zn als Metallion, Chinolin-Verbindungen, Acetylacetonat-Verbindungen, Bipyridin-Verbindungen, Phenanthrolin-Verbindungen und/oder Carbonsäuren als Liganden.
- 10 Erfindungsgemäß geeignete leitfähige fluorierte organische Substanz weisen vorzugsweise wenigstens einen fluorierte Substituent auf in Form eines linearen oder verzweigten Alkyl-, Alkenyl- und/oder Alkynyl-Restes bzw. Substituenten.
- 15 Bevorzugt sind fluorierte Substituenten für die gilt  $C_mF_{m+X}$ , worin  $m = 1$  bis 30, vorzugsweise ist  $m = 2$  bis 20, bevorzugt ist  $m = 4$  bis 17, noch bevorzugter 6 bis 15; und  $X = 0$  bis  $m + 1$ , wobei  $m$  eine ganze Zahl ist. Vorzugsweise ist  $X$  wenigstens 1 und maximal  $2 \cdot m + 1$ .
- 20 Gemäß einer erfindungsgemäßen Ausführungsform ist  $m = 4$  bis 18 und  $X = m$  bis  $2 \cdot m + 1$ .
- Gemäß einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform ist  $m = 8$  bis 16 und  $X = m$
- 25 bis  $2 \cdot m + 1$ .
- Gemäß einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform ist  $m = 10$  bis 14 und  $X = m$  bis  $2 \cdot m + 1$ .
- 30



Die maximale Anzahl von X ist begrenzt durch die für den jeweiligen Substituenten maximal mögliche Anzahl von Fluoratomen. So ist X für einen ungesättigten linearen Alkylrest bzw. Substituenten größer als im Vergleich zu einem linearen ungesättigten Rest bzw. Substituenten mit gleicher Kettenlänge.

5

Die leitfähige fluorierte organische Substanz kann ein Monomer, Oligomer oder Polymer sein, wobei die leitfähige fluorierte Substanz vorzugsweise konjugierte Doppel und/oder Dreifachbindungen umfasst und kann bevorzugt ein Molekulargewicht von  $\geq 100$  und  $\leq 300.000$ , weiter bevorzugt  $\geq 1.000$  und  $\leq 200.000$ , noch bevorzugt  $\geq 10.000$  und  $\leq 200.000$  und weiterhin bevorzugt  $\geq 50.000$  und  $\leq 100.000$ , aufweist. Das Molekulargewicht für erfindungsgemäß verwendbare Polymere kann auch deutlich über 300.000 sein.

Im Sinne dieser Erfindung stehen die Begriffe "Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxy, Aryl, Alkylen, Arylen, Amine, Halogen, Carboxylatderivate, Cycloalkyl, Carbonylderivate, Heterocycloalkyl, Heteroaryl, Heteroarylen, Sulphonat, Sulphat, Phosphonat, Phosphat, Phosphin, Phosphinoxid", wenn nicht anders angegeben, für:

Alkyl = lineares oder verzweigtes  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl, vorzugsweise Ethyl, Propyl, iso-Propyl, tert-Butyl, Butyl, Pentan.

Alkenyl =  $C_2$ - $C_{20}$ -Alkenyl.

Alkinyl =  $C_2$ - $C_{20}$ -Alkinyl.

25

Cycloalkyl =  $C_3$ - $C_{10}$ -Cycloalkyl.

Alkoxy =  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy.

30

Alkylen = Methylen; 1,1-Ethylen; 1,2-Ethylen; 1,1-Propylen; 1,2-Propylen; 1,3-Propylen; 2,2-Propylen; Butan-2-ol-1,4-diyl; Propan-2-ol-1,3-diyl; 1,4-Butylen; Cyclohexan-1,1-diyl; Cyclohexan-1,2-diyl; Cyclohexan-1,3-diyl; Cyclohexan-1,4-diyl; Cyclopentan-1,1-diyl; Cyclopentan-1,2-diyl; und/oder Cyclopentan-1,3-diyl.

5

Aryl = homo- oder hetero - Aromaten mit einem Molekulargewicht von  $\leq 300$ .

Arylen = 1,2-Phenylene; 1,3-Phenylene; 1,4-Phenylene; 1,2-Naphtalene; 1,3-Naphtalene; 1,4-Naphtalene; 2,3-Naphtalene; 1-Hydroxy-2,3-phenylene; 1-Hydroxy-2,4-phenylene; 1-Hydroxy-2,5-phenylene; und/oder/oder 1-Hydroxy-2,6-phenylene.

10

Heteroaryl = Pyridinyl; Pyrimidinyl; Pyrazinyl; Triazolyl; Pyridazinyl; 1,3,5-Triazinyl; Quinolinyl. Isoquinolinyl; Quinoxalinyl; Imidazolyl; Pyrazolyl; Benzimidazolyl; Thiazolyl; Oxazolidinyl; Pyrrolyl; Carbazolyl; Indolyl; und/oder Isoindolyl.

15

Heteroarylen = Pyridindiyl; Quinolindiyl; Pyrazodiyl; Pyrazoldiyl; Triazolediyl; Pyrazindiyl; und/oder Imidazolediyl; insbesondere Pyridin-2,3-diyl; Pyridin-2,4-diyl; Pyridin-2,5-diyl; Pyridin-2,6-diyl; Pyridin-3,4-diyl; Pyridin-3,5-diyl; Quinolin-2,3-diyl; Quinolin-2,4-diyl; Quinolin-2,8-diyl; Isoquinolin-1,3-diyl; Isoquinolin-1,4-diyl; Pyrazol-1,3-diyl; Pyrazol-3,5-diyl; Triazole-3,5-diyl; Triazole-1,3-diyl; Pyrazin-2,5-diyl; und/oder Imidazole-2,4-diyl.

20

C1-C6-Heterocycloalkyl = Piperidinyl; Piperidine; 1,4-Piperazine, Tetrahydrothiophene; Tetrahydrofuran; 1,4,7-Triazacyclononan; 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan; 1,4,7,10,13-Pentaazacyclopentadecan; 1,4-Diaza-7-thiacyclononan; 1,4-Diaza-7-oxacyclononan; 1,4,7,10-Tetraazacyclododecan; 1,4-Dioxane; 1,4,7-Trithiacyclononan; Pyrrolidin; und/oder Tetrahydropyran.

25

30

- Heterocycloalkylen = Piperidin-1,2-ylen; Piperidin-2,6-ylen; Piperidin-4,4-yliden; 1,4-Piperazin-1,4-ylen; 1,4-Piperazin-2,3-ylen; 1,4-Piperazin-2,5-ylen; 1,4-Piperazin-2,6-ylen; 1,4-Piperazin-1,2-ylen; 1,4-Piperazin-1,3-ylen; 1,4-Piperazin-1,4-ylen; Tetrahydrothiophen-2,5-ylen; Tetrahydrothiophen-3,4-ylen; Tetrahydrothiophen-2,3-ylen;
- 5 Tetrahydrofuran-2,5-ylen; Tetrahydrofuran-3,4-ylen; Tetrahydrofuran-2,3-ylen; Pyrrolidin-2,5-ylen; Pyrrolidin-3,4-ylen; Pyrrolidin-2,3-ylen; Pyrrolidin-1,2-ylen; Pyrrolidin-1,3-ylen; Pyrrolidin-2,2-yliden; 1,4,7-Triazacyclonon-1,4-ylen; 1,4,7-Triazacyclonon-2,3-ylen; 1,4,7-Triazacyclonon-2,9-ylen; 1,4,7-Triazacyclonon-3,8-ylen; 1,4,7-Triazacyclonon-2,2-yliden; 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradec-1,4-ylen; 1,4,8,11-
- 10 Tetraazacyclotetradec-1,8-ylen; 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradec-2,3-ylen; 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradec-2,5-ylen; 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradec-1,2-ylen; 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradec-2,2-yliden; 1,4,7,10-Tetraazacyclododec-1,4-ylen; 1,4,7,10-Tetraazacyclododec-1,7-ylen; 1,4,7,10-Tetraazacyclododec-1,2-ylen; 1,4,7,10-Tetraazacyclododec-2,3-ylen; 1,4,7,10-Tetraazacyclododec-2,2-yliden; 1,4,7,10,13-
- 15 Pentaazacyclopentadec-1,4-ylen; 1,4,7,10,13-Pentaazacyclopentadec-1,7-ylen; 1,4,7,10,13-Pentaazacyclopentadec-2,3-ylen; 1,4,7,10,13-Pentaazacyclopentadec-1,2-ylen; 1,4,7,10,13-Pentaazacyclopentadec-2,2-yliden; 1,4-Diaza-7-thia-cyclonon-1,4-ylen; 1,4-Diaza-7-thia-cyclonon-1,2-ylen; 1,4-Diaza-7-thia-cyclonon-2,3-ylen; 1,4-Diaza-7-thia-cyclonon-6,8-ylen; 1,4-Diaza-7-thia-cyclonon-2,2-yliden; 1,4-Diaza-7-
- 20 oxa-cyclonon-1,4-ylen; 1,4-Diaza-7-oxa-cyclonon-1,2-ylen; 1,4-Diaza-7-oxa-cyclonon-2,3-ylen; 1,4-Diaza-7-oxa-cyclonon-6,8-ylen; 1,4-Diaza-7-oxa-cyclonon-2,2-yliden; 1,4-Dioxan-2,3-ylen; 1,4-Dioxan-2,6-ylen; 1,4-Dioxan-2,2-yliden; Tetrahydropyran-2,3-ylen; Tetrahydropyran-2,6-ylen; Tetrahydropyran-2,5-ylen; Tetrahydropyran-2,2-yliden; 1,4,7-Trithia-cyclonon-2,3-ylen; 1,4,7-Trithia-cyclonon-2,9-ylen; und/oder 1,4,7-
- 25 Trithia-cyclonon-2,2-yliden.

- Heterocycloalkyl = Pyrrolinyl; Pyrrolidinyl; Morpholinyl; Piperidinyl; Piperazinyl; Hexamethylenimine; 1,4-Piperazinyl; Tetrahydrothiophenyl; Tetrahydrofuranyl; 1,4,7-Triazacyclononanil; 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecanil; 1,4,7,10,13-
- 30 Pentaazacyclopentadecanil; 1,4-Diaza-7-thiacyclononanil; 1,4-Diaza-7-oxa-

cyclononanyl; 1,4,7,10-Tetraazacyclododecanyl; 1,4-Dioxanyl; 1,4,7-Trithiacyclononanyl; Tetrahydropyranyl; und/oder Oxazolidinyl.

- 5     Amine =  $-N(R)_2$  worin jedes R unabhängig voneinander ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend: H;  $C_1-C_6$ -Alkyl;  $C_1-C_6$ -Alkyl- $C_6H_5$ ; und/oder Phenyl, wobei beide R einen  $-NC_3$  bis  $-NC_5$  heterocyclischen Ringschluß ausbilden können.

Halogen = F; Cl; Br und/oder I, besonders bevorzugt F.

- 10    Sulphonat =  $-S(O)_2OR$ , worin R = H;  $C_1-C_6$ -Alkyl; Phenyl;  $C_1-C_6$ -Alkyl- $C_6H_5$ ; Li; Na; K; Cs; Mg; und/oder Ca ist.

Sulphat =  $-OS(O)_2OR$ , worin R = H;  $C_1-C_6$ -Alkyl; Phenyl;  $C_1-C_6$ -Alkyl- $C_6H_5$ ; Li; Na; K; Cs; Mg; und/oder Ca ist.

15

- Sulphon:  $-S(O)_2R$ , worin R = H;  $C_1-C_6$ -Alkyl; Phenyl;  $C_1-C_6$ -Alkyl- $C_6H_5$  und/oder Amine (zur Bildung von Sulphonamid) ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend:  $-NR'_2$ , worin jedes R' unabhängig voneinander ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend: H;  $C_1-C_6$ -Alkyl;  $C_1-C_6$ -Alkyl- $C_6H_5$ ; und/oder Phenyl, worin wenn beide R' =  $C_1-C_6$ -Alkyl die R' gemeinsam einen  $-NC_3$  bis  $-NC_5$  heterocyclischen Ringschluss ausbilden können.
- 20

Carboxylatderivate =  $-C(O)OR$ , worin R ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend: H;  $C_1-C_{20}$ -Alkyl; Phenyl;  $C_1-C_6$ -Alkyl- $C_6H_5$ ; Li; Na; K; Cs; Mg; und/oder Ca.

- 25    Carbonylderivate =  $-C(O)R$ , worin R ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend: H;  $C_1-C_6$ -Alkyl; Phenyl;  $C_1-C_6$ -Alkyl- $C_6H_5$  und/oder Amin (zur Ausbildung von Amid) ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend:  $-NR'_2$ , worin R' unabhängig voneinander ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend: H;  $C_1-C_6$ -Alkyl;  $C_1-C_6$ -Alkyl- $C_6H_5$ ; und/oder Phenyl, worin wenn beide R' =  $C_1-C_6$ -Alkyl die R' gemeinsam einen  $-NC_3$  bis  $-NC_5$  heterocyclischen Ringschluss ausbilden können.
- 30

Phosphonat =  $-P(O)(OR)_2$ , worin jedes R unabhängig voneinander ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend: H; C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl; Phenyl; C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; Li; Na; K; Cs; Mg; und/oder Ca.

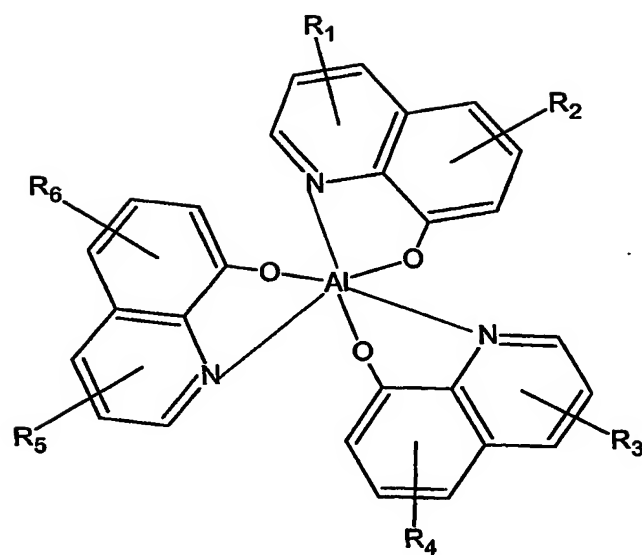
- 5 Phosphat =  $-OP(O)(OR)_2$ , worin jedes R unabhängig voneinander ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend: H; C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl; Phenyl; C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; Li; Na; K; Cs; Mg; und/oder Ca.

- 10 Phosphin =  $-P(R)_2$ , worin jedes R unabhängig voneinander ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend: H; C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl; Phenyl; C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

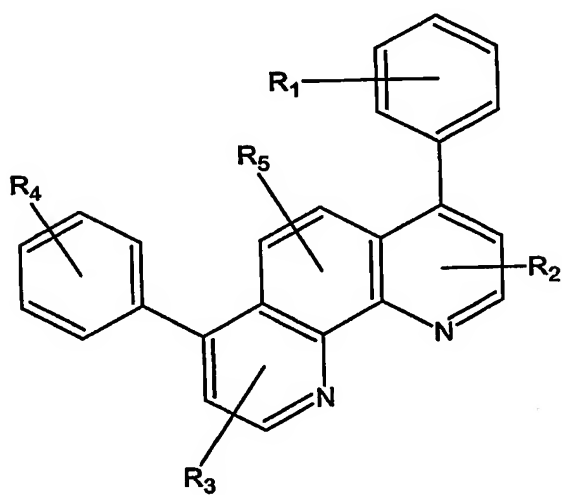
- Phosphinoxid =  $-P(O)R_2$ , worin jedes R unabhängig voneinander ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend: H; C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl; Phenyl; C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und/oder Amin (zur Ausbildung von Phosphonamidat) ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend:  $-NR'_2$ ,  
 15 worin R' unabhängig voneinander ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend: H; C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl; C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; und/oder Phenyl, worin wenn beide R' = C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, die R' gemeinsam einen -NC<sub>3</sub> bis -NC<sub>5</sub> heterocyclischen Ringschluss ausbilden können; steht.

- R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub> und/oder R<sub>9</sub> sind gleich oder unterschiedlich und ausgewählt aus der Gruppe umfassend Wasserstoff, Hydroxy, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Alkoxy, Aryl, Alkylen, Arylen, Amine, Halogen, Carboxylatderivate, Cycloalkyl, Carbonylderivate, Heterocycloalkyl, Heteroaryl, Heteroarylen, Sulphonat, Sulphat, Phosphonat, Phosphat, Phosphin und/oder Phosphinoxid, wobei wenigstens ein Rest R ausgewählt  
 20 aus der Gruppe R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub> und/oder R<sub>9</sub> für einen fluorierten Alkyl-Substituenten, einen fluorierten Alkenyl-Substituenten und/oder einen fluorierten Alkynyl-Substituenten steht, bei dem an wenigstens einem Kohlenstoffatom mindestens zwei Fluoratome gebunden sind.  
 25

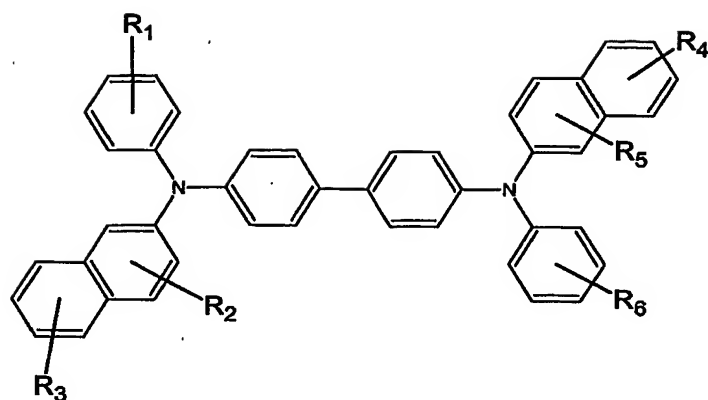
- Eine erfindungsgemäß verwendbare leitfähige fluorierte organische Substanz/en kann  
 30 bevorzugt ausgewählt sein aus der Gruppe umfassend wenigstens eine Verbindung mit einer der nachstehenden Strukturformeln I bis XX:



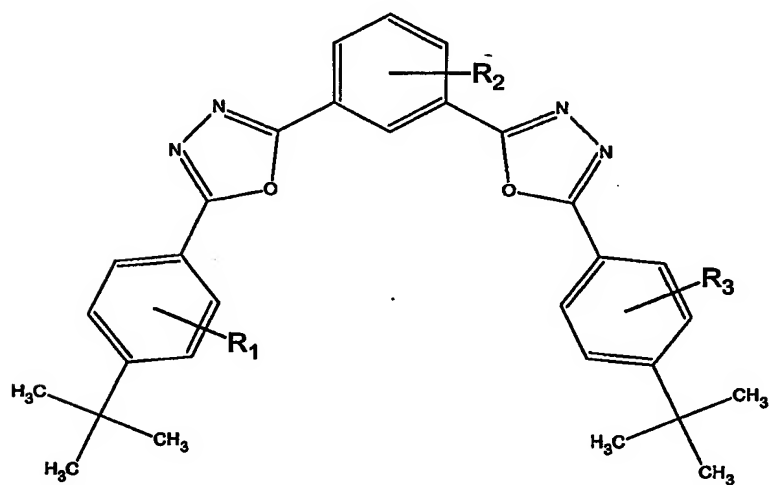
Formel I



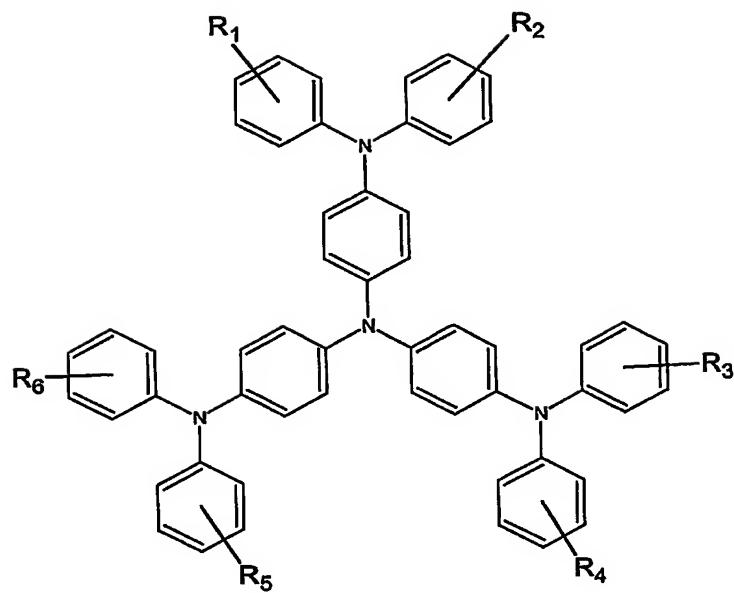
Formel II



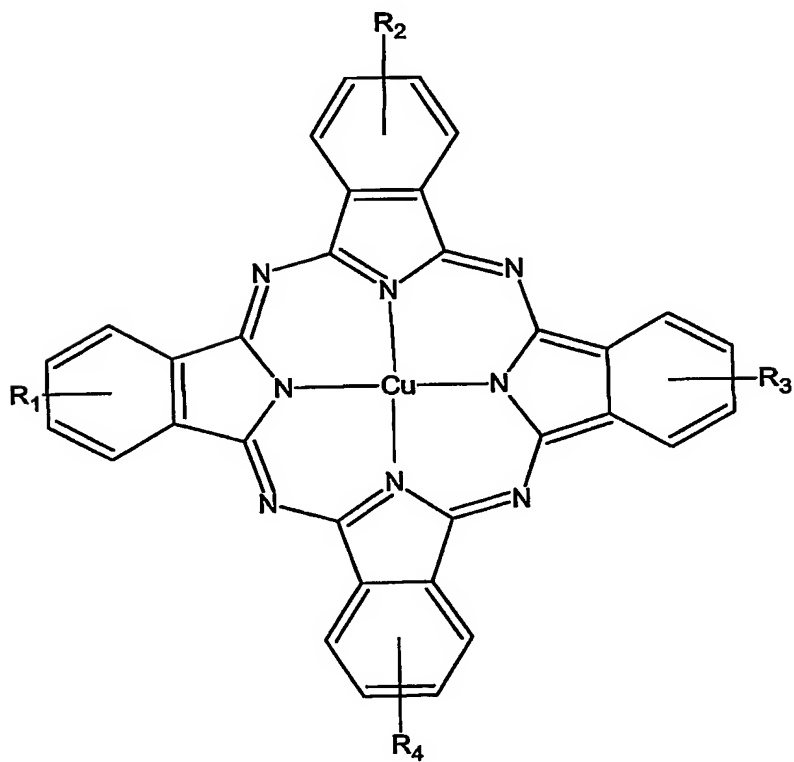
Formel III



Formel IV

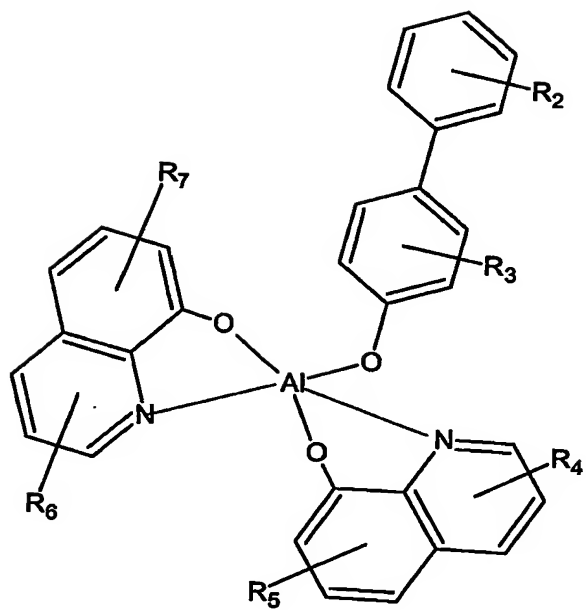


Formel V



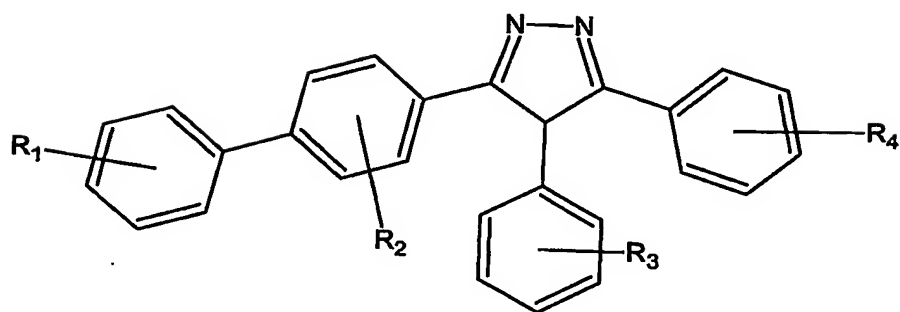
Formel VI





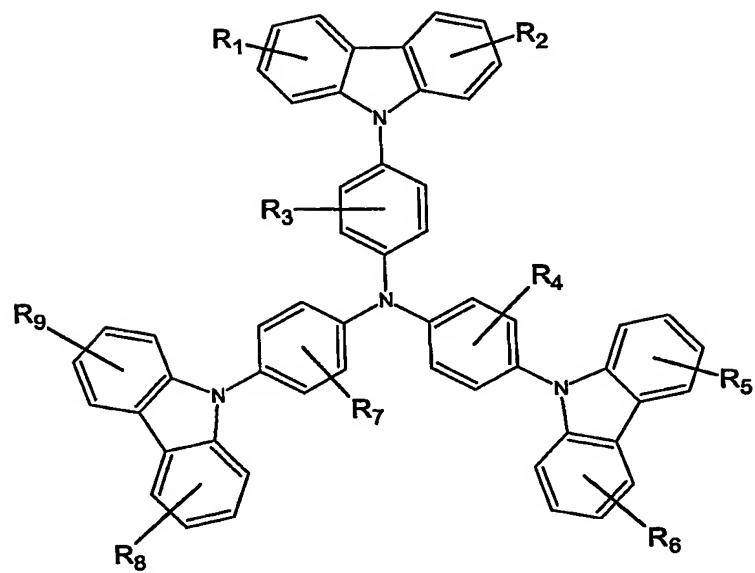
Formel VII

5

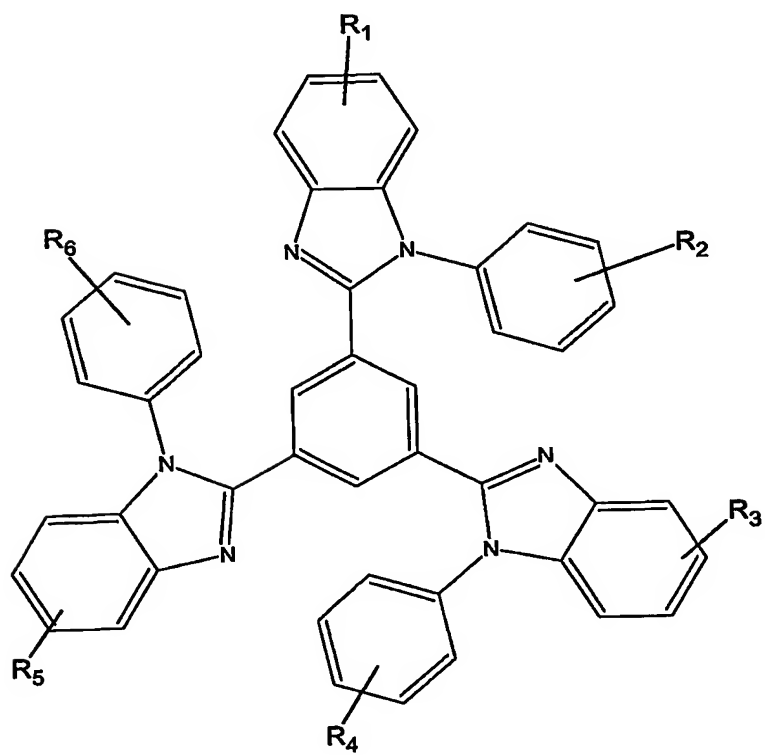


Formel VIII

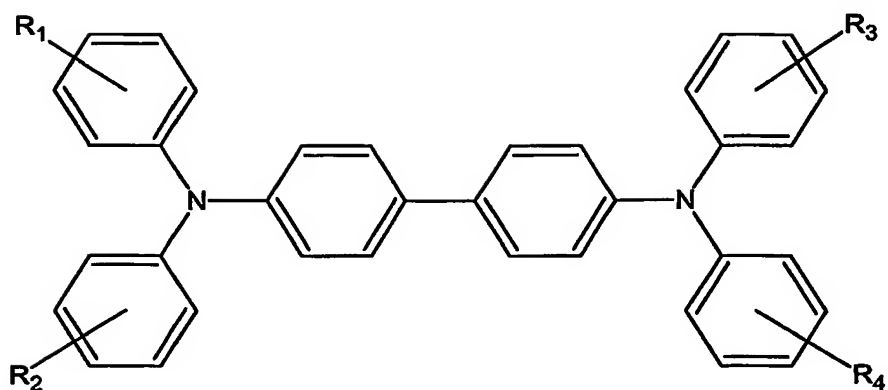
10



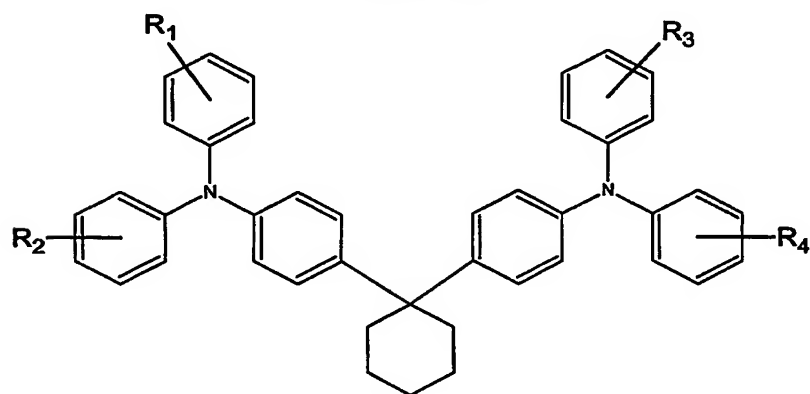
Formel IX



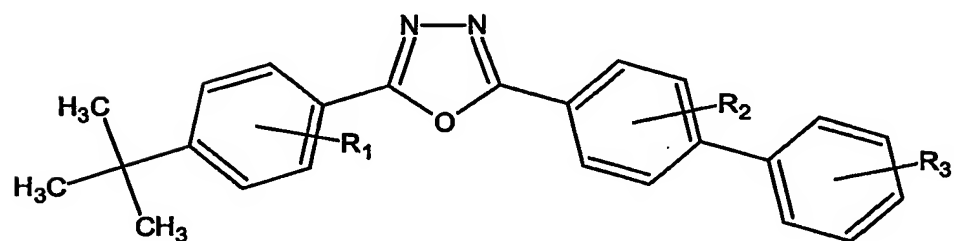
Formel X



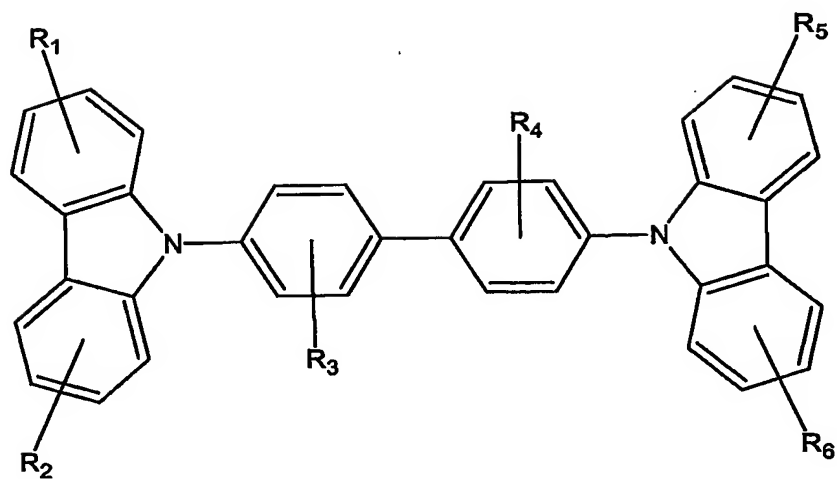
Formel XI



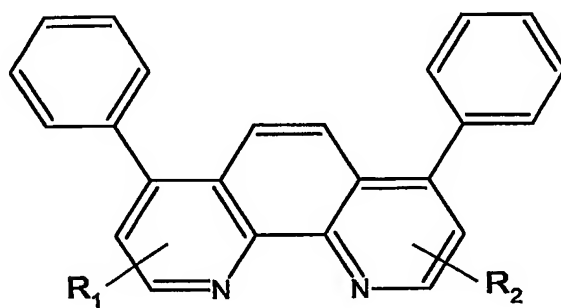
Formel XII



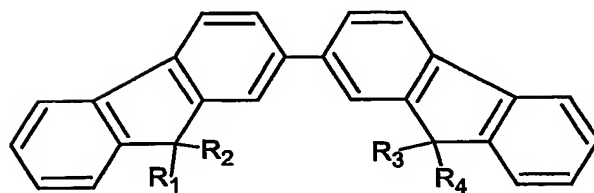
Formel XIII



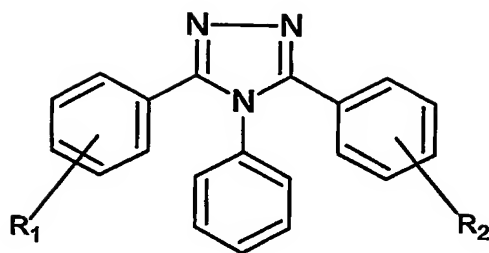
Formel XIV



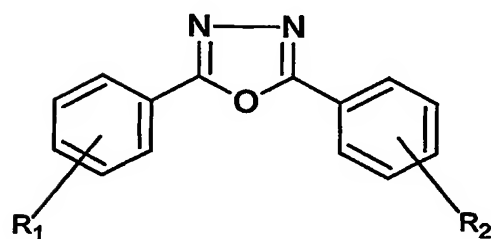
Formel XV



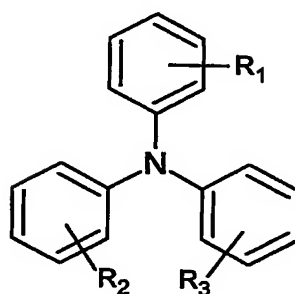
Formel XVI



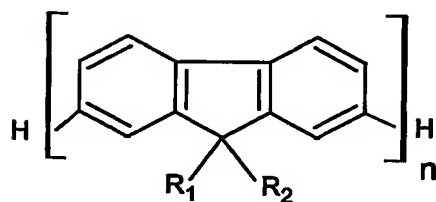
Formel XVII



Formel XVIII



Formel XIX



Formel XX

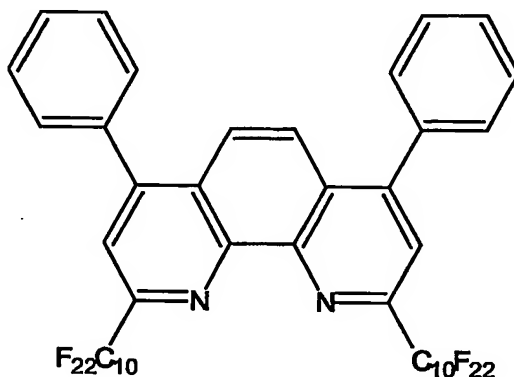
worin  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8$  und/oder  $R_9$  wenigstens teilweise gleich oder unterschiedlich und ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend Wasserstoff, Hydroxyl, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Alkoxy, Aryl, Alkylen, Arylen, Amine, Halogen, Carboxylatderivate, Cycloalkyl, Carbonylderivate, Heterocycloalkyl, Heteroaryl, Heteroarylen, Sulphonat, Sulphat, Phosphonat, Phosphat, Phosphin und/oder Phosphinoxid,  
5 wobei wenigstens ein Rest R ausgewählt aus der Gruppe  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8$  und/oder  $R_9$  für einen fluorierten Alkyl-Substituenten, einen fluorierten Alkenyl-Substituenten und/oder einen fluorierten Alkynyl-Substituenten steht, bei dem an wenigstens einem Kohlenstoffatom mindestens zwei Fluoratome gebunden sind;  
10 worin  $n = 1$  bis 10.000.000, vorzugsweise 10 bis 1.000.000, bevorzugt 100 bis 500.000, weiter bevorzugt 500 bis 250.000, besonders bevorzugt 1000 bis 100.000 und am meisten bevorzugt 5.000 bis 50.000.

Vorzugsweise weist wenigstens eine der Verbindungen gemäß der Formeln I bis XX  
15 wenigstens einen Rest R auf, ausgewählt aus der Gruppe  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8$  und/oder  $R_9$  der für einen fluorierten Alkyl-Substituenten, einen fluorierten Alkenyl-Substituenten und/oder einen fluorierten Alkynyl-Substituenten steht, der wenigstens 3 bis 20 Kohlenstoffatome, bevorzugt 4 bis 15 Kohlenstoffatome, weiter bevorzugt 5 bis 12 Kohlenstoffatome, noch weiter bevorzugt 6 bis 10 Kohlenstoffatome aufweist, an  
20 den mindestens sieben Fluoratome gebunden sind.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist wenigstens eine der Verbindungen gemäß der Formeln I bis XX wenigstens einen Rest R auf, ausgewählt aus der Gruppe  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8$  und/oder  $R_9$  der für einen fluorierten Alkyl-Substituenten, einen fluorierten Alkenyl-Substituenten und/oder einen fluorierten Alkynyl-Substituenten steht, der  
25 - wenigstens 4 Kohlenstoffatome aufweist, an die mindestens 7 bis 9 Fluoratome gebunden sind,  
- vorzugsweise wenigstens 6 Kohlenstoffatome aufweist, an die mindestens 7 bis  
30 13 Fluoratome gebunden sind,

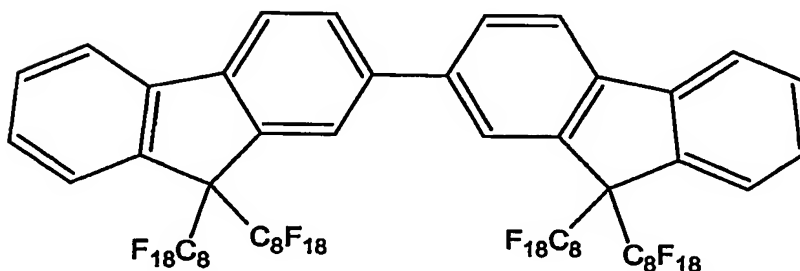
- weiter bevorzugt wenigstens 8 Kohlenstoffatome aufweist, an die mindestens 7 bis 17 Fluoratome gebunden sind,
- noch bevorzugter wenigstens 10 Kohlenstoffatome aufweist, an die mindestens 7 bis 21 Fluoratome gebunden sind, und/oder
- 5 - am meisten bevorzugt wenigstens ein Alkyl-Substituent, Alkenyl-Substituent und/oder Alkinyl-Substituent perfluoriert ist.

Erfindungsgemäß am meisten geeignete leitfähige fluorierte organische Substanz können bevorzugt ausgewählt sein aus der Gruppe umfassend wenigstens eine Verbindung  
10 mit einer der nachstehenden Strukturformeln XXI bis XXVI:

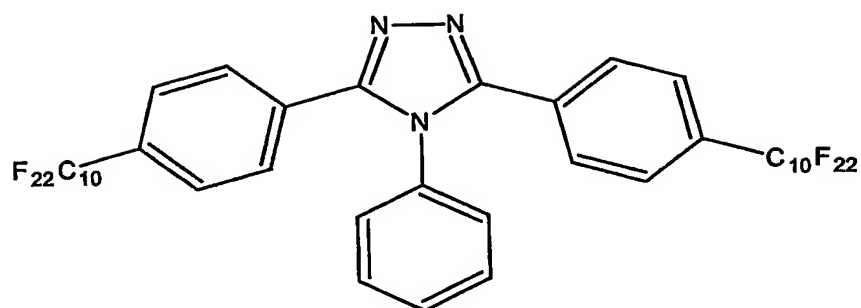


Formel XXI

15

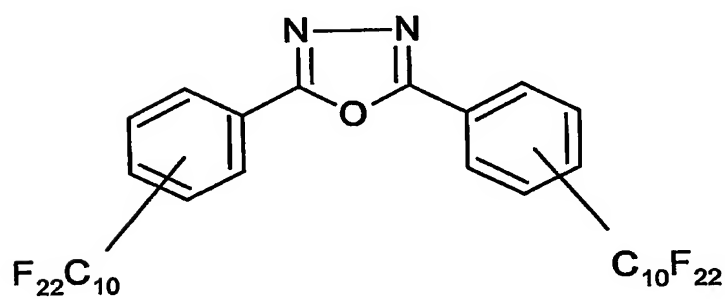


Formel XXII

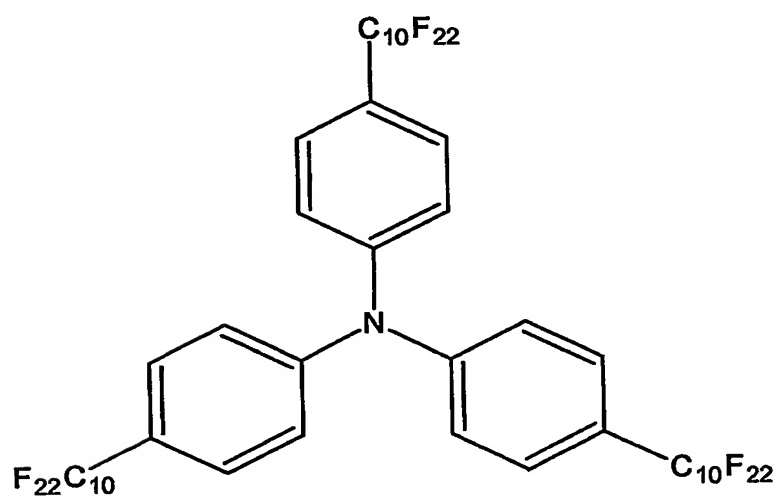


Formel XXIII

5



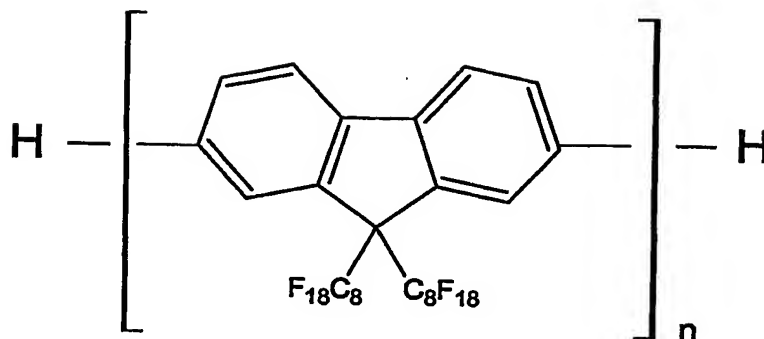
Formel XXIV



Formel XXV

10





Formel XXVI

- 5    worin  $n = 1$  bis 10.000.000, vorzugsweise 10 bis 1.000.000, bevorzugt 100 bis 500.000, weiter bevorzugt 500 bis 250.000, besonders bevorzugt 1000 bis 100.000 und am meisten bevorzugt 5.000 bis 50.000 ist.

Für erfindungsgemäß verwendbare leitfähige fluorierte organische Substanz/en die eine  
 10    Triphenylaminstruktur aufweisen ist es vorteilhaft, wenn diese einen fluorierten Alkyl-Substituenten, einen fluorierten Alkenyl-Substituenten und/oder einen fluorierten Alkiny-Substituenten besitzen, der

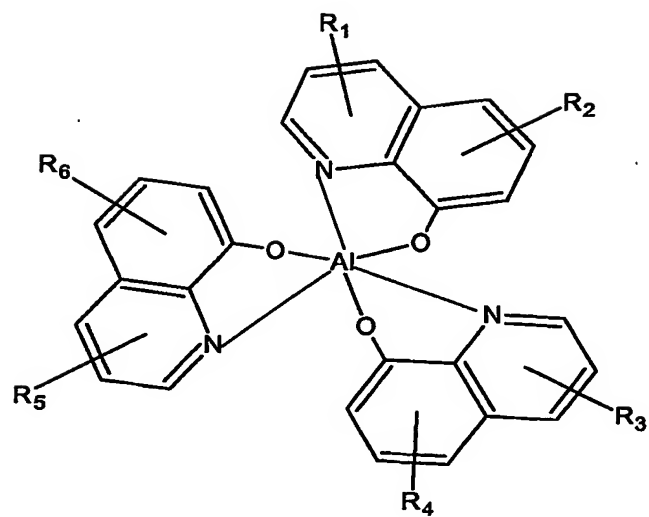
- wenigstens 4 Kohlenstoffatome hat, an die mindestens 7 bis 9 Fluoratome gebunden sind,
- 15    -        vorzugsweise wenigstens 6 Kohlenstoffatome aufweist, an die mindestens 7 bis 13 Fluoratome gebunden sind,
- weiter bevorzugt wenigstens 8 Kohlenstoffatome aufweist, an die mindestens 7 bis 17 Fluoratome gebunden sind, und/oder
- am meisten bevorzugt wenigstens 10 Kohlenstoffatome aufweist, an die mindestens 7 bis 21 Fluoratome gebunden sind;
- 20           wobei die maximale Anzahl an Fluoratomen durch den jeweiligen Alkyl-Substituenten, Alkenyl-Substituenten und/oder Alkiny-Substituenten begrenzt ist.

Die Brechungsindizes beziehen sich auf eine Temperatur von 23° C, eine Wellenlänge von  $\lambda = 550$  nm und sind auf  $\pm 0,01$  genau angegeben, wenn nicht anders angegeben. Zur Messung des Brechungsindex wurde ein Variable Angle Spectroscopic Ellipsometer M2000V der Firma J.A. Woollam verwendet.

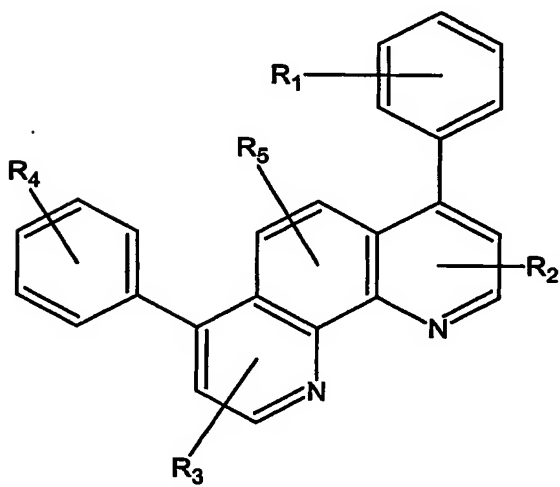
## PATENTANSPRÜCHE

1. Leitermaterial für LEDs zur Verbesserung der Lichtauskopplung, wobei
- das Leitermaterial ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Lochleitermaterial, Elektronenleitermaterial und/oder Emitttermaterial,
  - das Leitermaterial wenigstens eine leitfähige fluorierte organische Substanz mit  
5 wenigstens einen fluorierten Alkyl-Substituenten, einen fluorierten Alkenyl-Substituenten und/oder einen fluorierten Alkiny-Substituenten umfasst, wobei an wenigstens einem Kohlenstoffatom des fluorierten Substituenten mindestens zwei Fluoratome gebunden sind, und
  - die leitfähige fluorierte organische Substanz einen Brechungsindex von  $\geq 1,30$   
10 und  $\leq 1,55$  aufweist.
2. Leitermaterial nach Anspruch 1, wobei der fluorierte Substituent, ein linearer oder verzweigter Alkyl-, Alkenyl- und/oder Alkiny-Substituent ist.
- 15 3. Leitermaterial nach Anspruch 1 oder 2, wobei für wenigstens einen fluorierten Substituenten gilt  $C_mF_{m+X}$ , worin  
 $m = 1$  bis 20, vorzugsweise ist  $m = 2$  bis 16, bevorzugt ist  $m = 4$  bis 12; und  
 $X = 1$  bis  $m + 1$ , wobei  $m$  eine ganze Zahl ist.
- 20 4. Leitermaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die leitfähige fluorierte organische Substanz ein Monomer, Oligomer oder Polymer ist, wobei die leitfähige fluorierte Substanz vorzugsweise konjugierte Doppel und/oder Dreifachbindungen umfasst und bevorzugt ein Molekulargewicht von  $\geq 100$  und  $\leq 300.000$  aufweist.

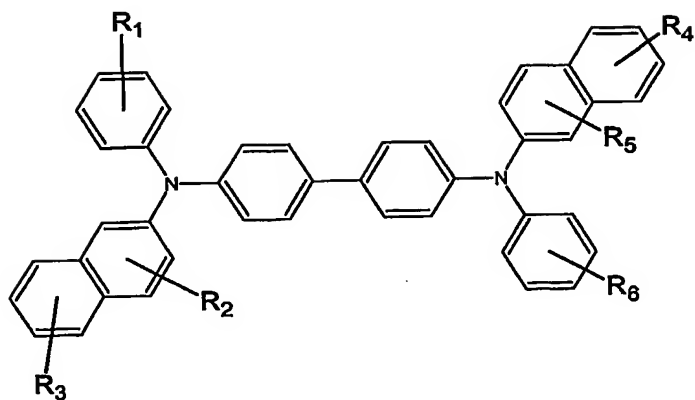
5. Leitematerial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die leitfähige fluorierte organische Substanz ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Arylverbindungen, perfluoriertes Adamantan, Triphenylaminverbindungen, Carbazolverbindungen, Oxadiazolverbindungen, Triazolverbindungen, Triazinverbindungen, Fluorenverbindungen, Hexaphenylbenzolverbindungen, Phenanthrolinverbindungen, Phyridinverbindungen, Polyfluoren mit perfluorierten Seitenketten, konjugierte Polymere, Poly-para-phenylenvinyl (PPV), Polyvinylcarbazol, Metallkomplexe, insbesondere Metallkomplexe mit Al, Ga und/oder Zn als Metallion, Chinolin-Verbindungen, Acetylacetonat-Verbindungen, Bipyridin-Verbindungen, Phenanthrolin-Verbindungen und/oder Metallkomplexe mit Carbonsäuren als Liganden.
6. Leitematerial nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die leitfähige fluorierte organische Substanz vorzugsweise einen Brechungsindex von  $\leq 1,50$ , weiter bevorzugt einen Brechungsindex von  $\leq 1,45$ , noch bevorzugt einen Brechungsindex von  $\leq 1,40$ , besonders bevorzugt einen Brechungsindex von  $\leq 1,39$  und am meisten bevorzugt einen Brechungsindex von  $\leq 1,37$  aufweist.
7. Leitematerial nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die leitfähige fluorierte organische Substanz ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend wenigstens eine Verbindung mit einer der nachstehenden Strukturformeln I bis XX:



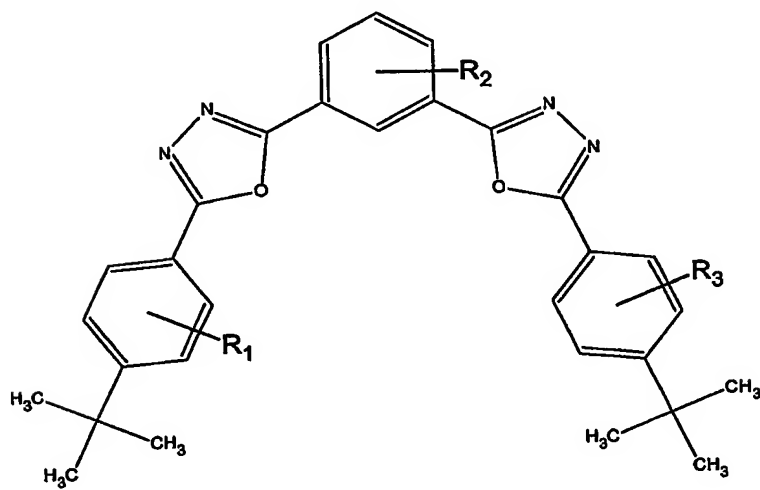
Formel I



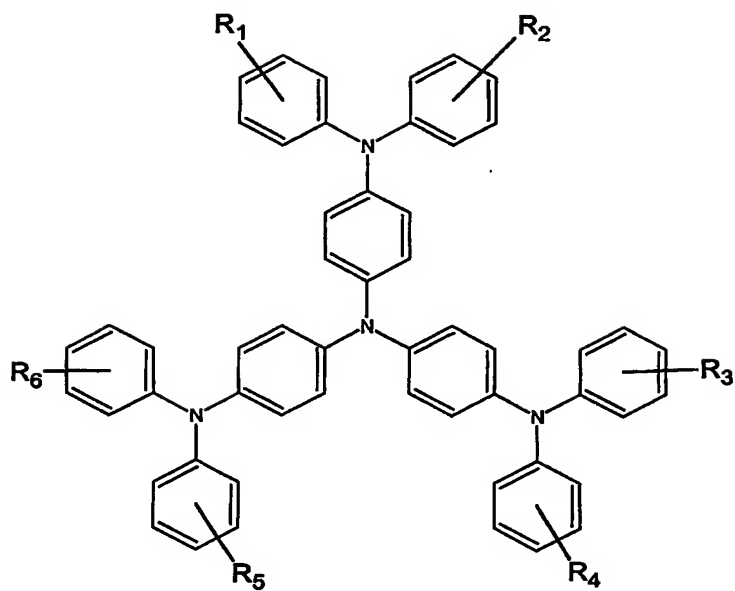
Formel II



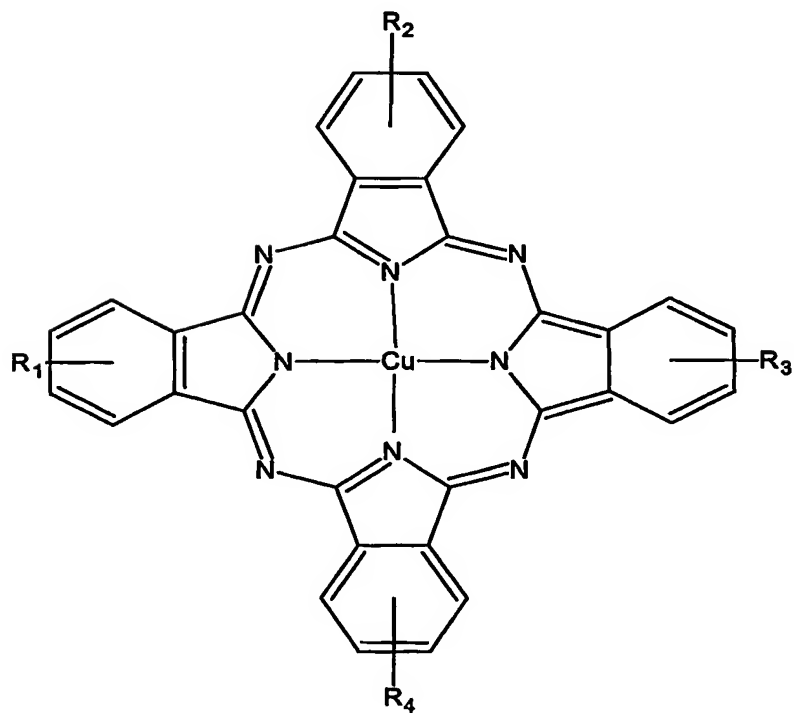
Formel III



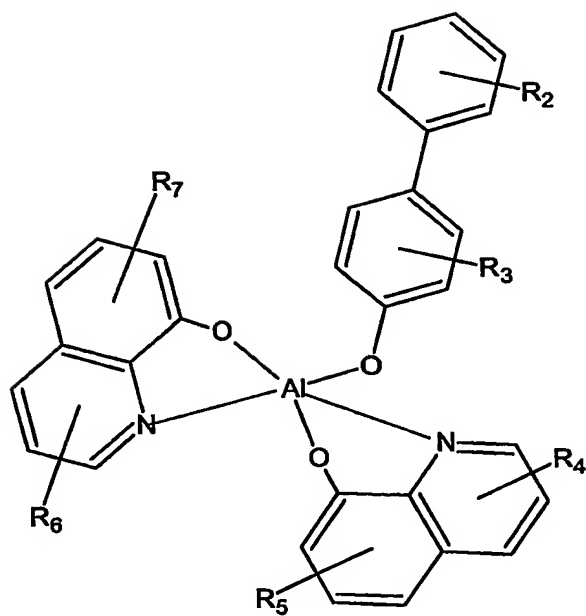
Formel IV



Formel V

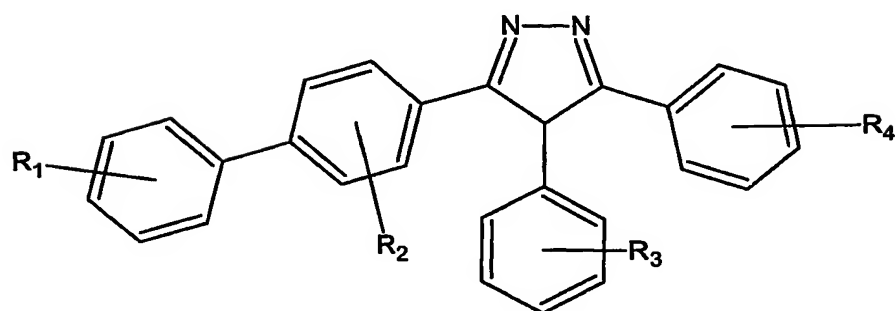


Formel VI



Formel VII

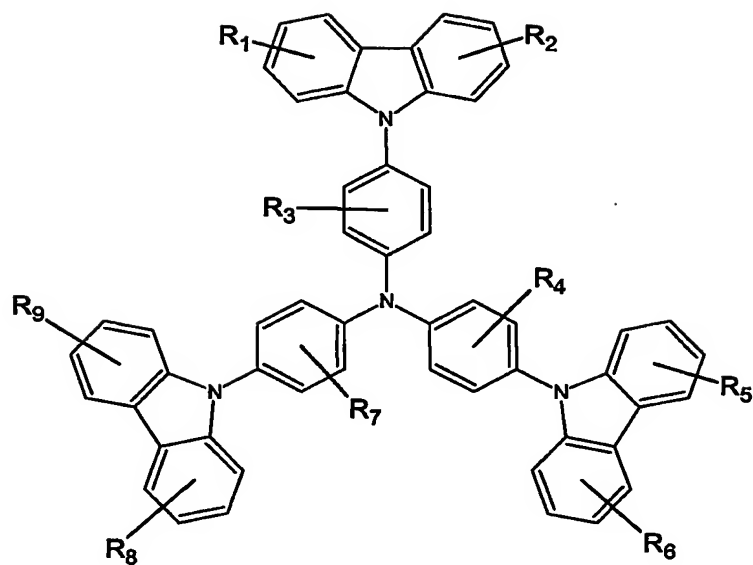
5



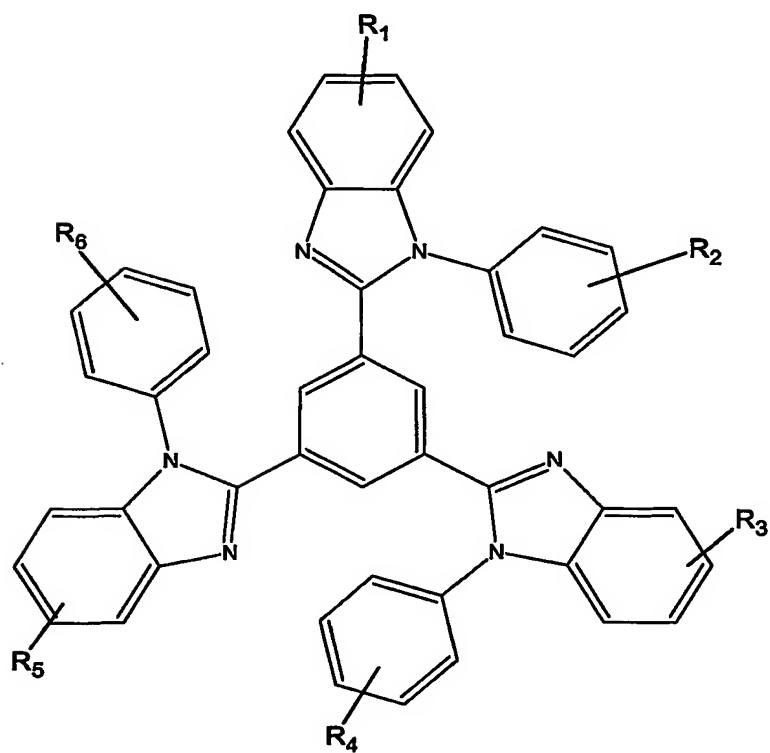
Formel VIII

10

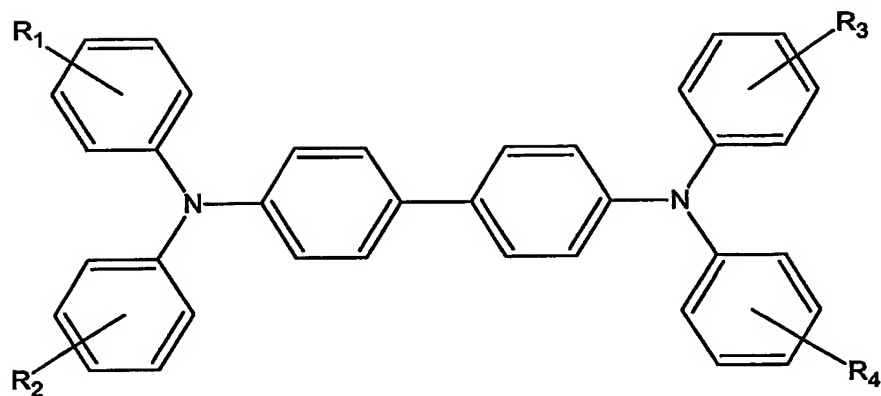




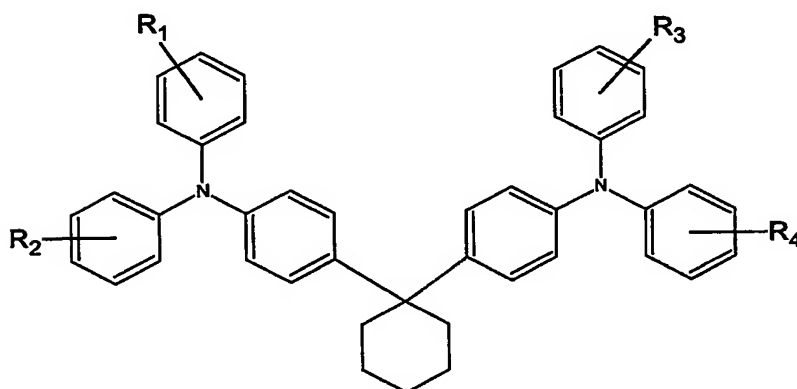
Formel IX



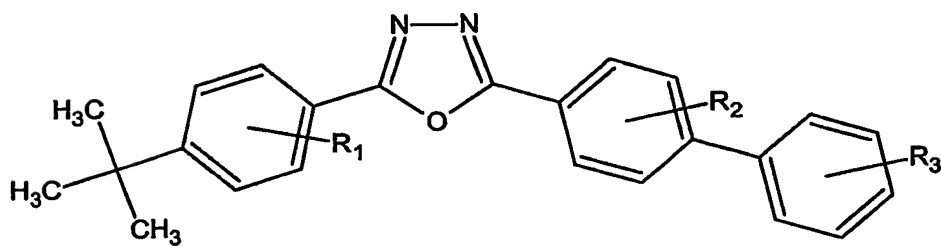
Formel X



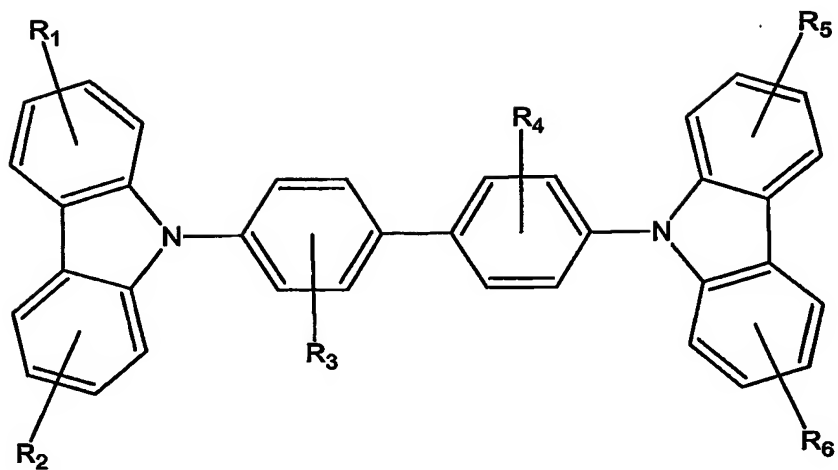
Formel XI



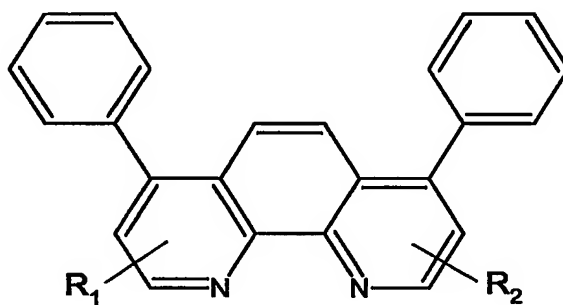
Formel XII



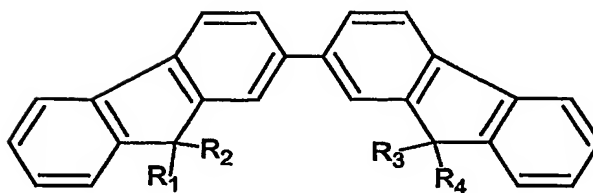
Formel XIII



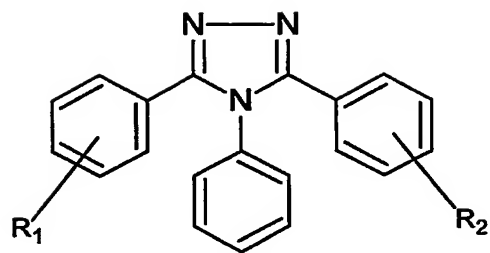
Formel XIV



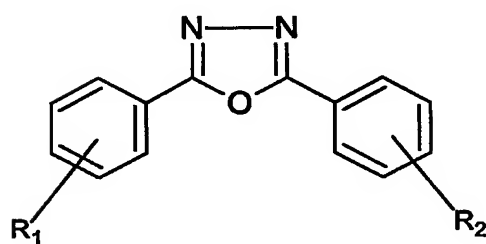
Formel XV



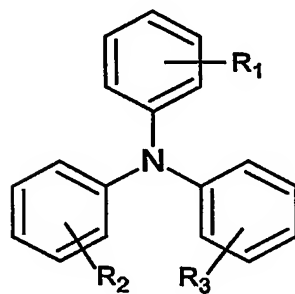
Formel XVI



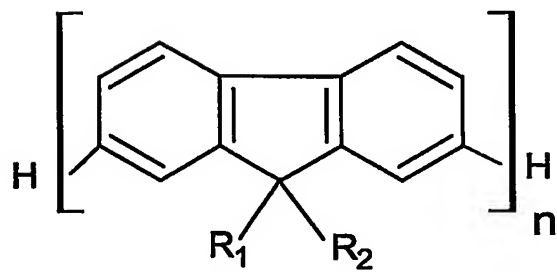
Formel XVII



Formel XVIII



Formel XIX



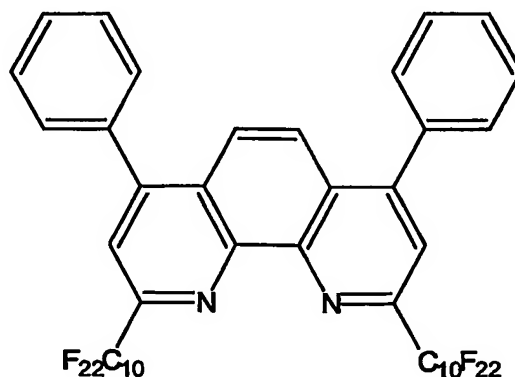
Formel XX

worin  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8$  und  $R_9$  wenigstens teilweise gleich oder unterschiedlich und ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend Wasserstoff, Hydroxyl, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Alkoxy, Aryl, Alkylen, Arylen, Amine, Halogen, Carboxylatderivate, Cycloalkyl, Carbonylderivate, Heterocycloalkyl, Heteroaryl, Heteroarylen, Sulphonat, Sulphat, Phosphonat, Phosphat, Phosphin und/oder Phosphinoxid, wobei wenigstens ein  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8$  und/oder  $R_9$  für einen fluorierten Alkyl-Substituenten, einen fluorierten Alkenyl-Substituenten und/oder einen fluorierten Alkynyl-Substituenten steht, bei dem an wenigstens einem Kohlenstoffatom mindestens zwei Fluoratome gebunden sind; und

worin  $n = 1$  bis 10.000.000, vorzugsweise 10 bis 1.000.000, bevorzugt 100 bis 500.000, weiter bevorzugt 500 bis 250.000, besonders bevorzugt 1000 bis 100.000 und am meisten bevorzugt 5.000 bis 50.000 ist.

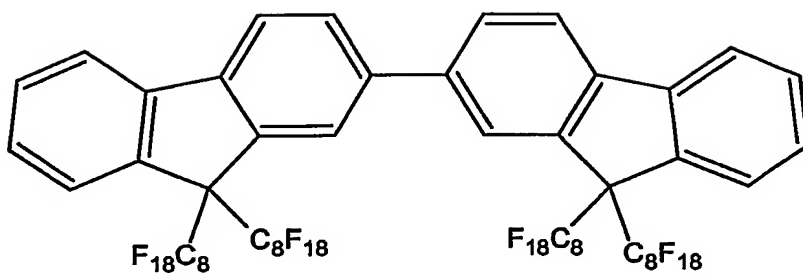
15

8. Leitermaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die leitfähige fluorierte organische Substanz ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend wenigstens eine Verbindung mit der nachstehenden Strukturformel XXI bis XXVI:

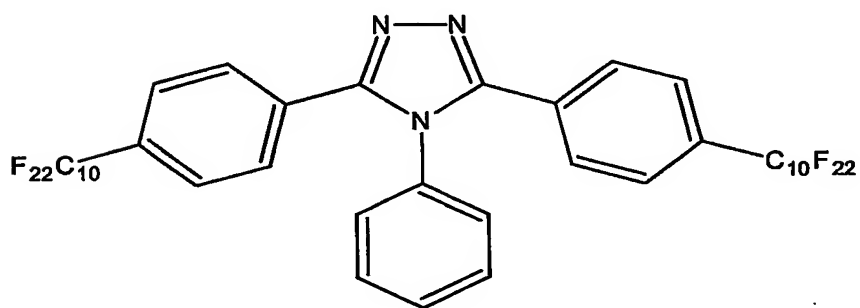


20

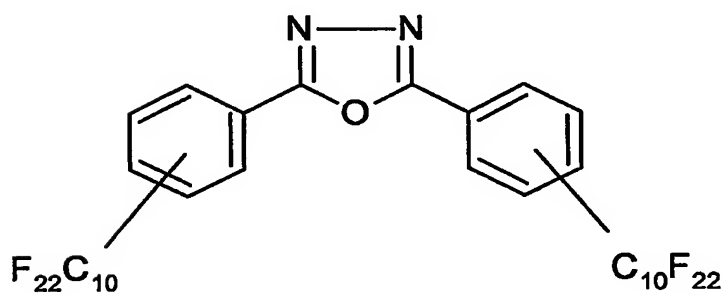
Formel XXI



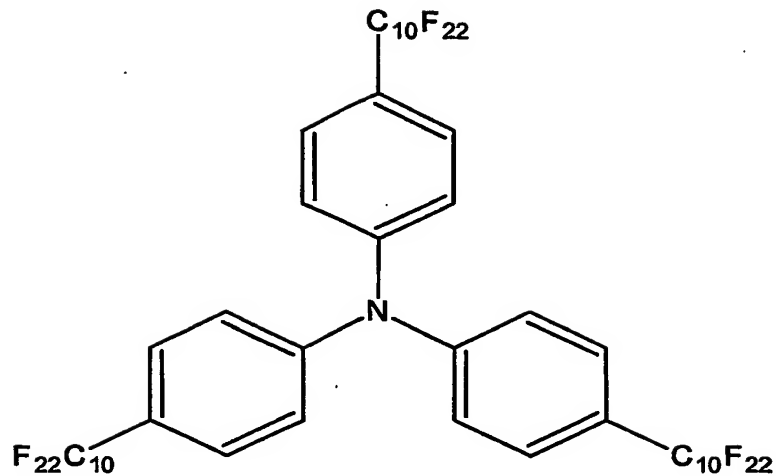
Formel XXII



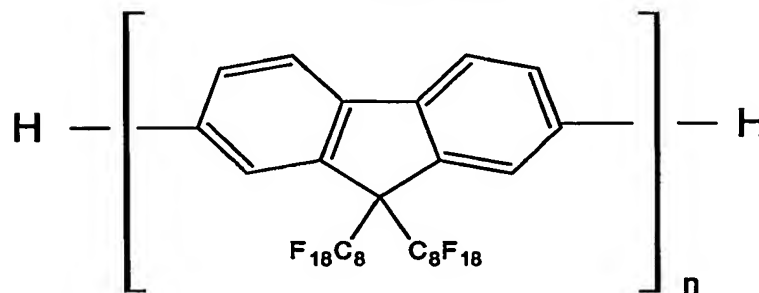
Formel XXIII



Formel XXIV



Formel XXV



Formel XXVI

5

worin  $n = 1$  bis 10.000.000, vorzugsweise 10 bis 1.000.000, bevorzugt 100 bis 500.000, weiter bevorzugt 500 bis 250.000, besonders bevorzugt 1000 bis 100.000 und am meisten bevorzugt 5.000 bis 50.000 ist.

- 10 9. Diode, insbesondere organische Leuchtdiode (OLED) oder polymere Leuchtdiode (PolyLEDs), umfassend eine oder mehrere Schichten mit einem Brechungsindex von  $\geq X$  und  $\leq 1,5$  und/oder eine oder mehrere Schichten die wenigstens eine leitfähige fluorierte organische Substanz nach einem der vorherigen Ansprüche 1 bis 8 aufweist.
- 15 10. Leuchtmittel umfassend wenigstens eine Diode, insbesondere OLED und/oder PolyLED nach Anspruch 9.

ZUSAMMENFASSUNG

Mehrfach fluoriertes Leitermaterial für LEDs zur Verbesserung der Lichtauskopplung.

Leitermaterial für LEDs zur Verbesserung der Lichtauskopplung, wobei

- 5       - das Leitermaterial ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Lochleitermaterial, Elektronenleitermaterial und/oder Emittiermaterial,
- das Leitermaterial wenigstens eine leitfähige fluorierte organische Substanz mit wenigstens einen fluorierten Alkyl-Substituenten, einen fluorierten Alkenyl-Substituenten und/oder einen fluorierten Alkinyl-Substituenten umfasst, wobei an wenigstens einem Kohlenstoffatom des fluorierten Substituenten mindestens  
10       zwei Fluoratom gebunden sind, und
- die leitfähige fluorierte organische Substanz einen Brechungsindex von  $\geq 1,30$  und  $\leq 1,55$  aufweist.



**PCT/IB2004/050999**

